

(19) BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

PATENTSCHRIFT



(12) Ausschließungspatent

(11) DD 286 343 A5

Erteilt gemäß § 17 Absatz 1  
Patentgesetz der DDR  
vom 27.10.1983  
in Übereinstimmung mit den entsprechenden  
Festlegungen im Einigungsvertrag

5(51) C 01 B 17/10  
C 08 K 3/06  
C 08 K 9/08

DEUTSCHES PATENTAMT

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(21)	DD C 01 B / 331 449 3	(22)	03.08.89	(44)	24.01.91
(71)	VEB Chemische Werke Buna, O - 4212 Schkopau, DE				
(72)	Griehl, Volker, Dipl.-Chem.; Anton, Elisabeth, Dr. Dipl.-Chem.; Stoye, Hartmut, Dipl.-Chem.; Kaps, Rainer, Dr. rer. nat. Dipl.-Chem.; Müller, Karl-Heinz, Dipl.-Chem., DE				
(73)	VEB Chemische Werke Buna, O - 4212 Schkopau; VEB Schwefelveredlung, O - 7125 Liebertwolkwitz, DE				
(54)	Modifizierter Schwefel für vulkanisierbare Kautschukmischungen				

(55) modifizierter Schwefel; Modifizierungsmittel; Bindemittel; Kautschukmischung; flüssiges Polybutadien; Verarbeitung; Dispergierbarkeit; Lagerung; Vulkanisation; Migration

(57) Die Erfindung betrifft einen modifizierten Schwefel für vulkanisierbare Kautschukmischungen, der verbesserte verarbeitungs- und anwendungstechnische Eigenschaften besitzt. Erfindungsgemäß besteht der modifizierte Schwefel aus 95 bis 99,5% Schwefelpulver und 0,5 bis 5% eines niedermolekularen flüssigen Polybutadiens. Er weist auch nach längerer Lagerung neben einer guten Rieselfähigkeit eine gute Dispergierbarkeit in Kautschukmischungen bei gleichzeitig verringerter Staubentwicklung auf, wobei das Bindemittel nach der Vulkanisation nicht aus dem Kautschuk migriert.

ISSN 0433-6461

3 Seiten

*U. H. H. H. H.*

BEST AVAILABLE COPY

BEST AVAILABLE COPY

## Patentansprüche:

1. Modifizierter Schwefel für vulkanisierbare Kautschukmischungen, bestehend aus Schwefelpulver und Bindemittel, gekennzeichnet dadurch, daß der modifizierte Schwefel aus 95 bis 99,5 % Schwefelpulver und 0,5 bis 5 % niedermolekularem Polybutadien besteht.
2. Modifizierter Schwefel nach Anspruch 1, gekennzeichnet dadurch, daß das niedermolekulare Polybutadien eine mittlere Molekularmasse  $\bar{M}_n$  von 1500 bis 20000 g/mol und einen Mikrostrukturanteil von 30 bis 75 % 1,2-verknüpften Segmenten besitzt.
3. Modifizierter Schwefel nach Anspruch 1 bis 2, gekennzeichnet dadurch, daß das niedermolekulare Polybutadien eine mittlere Molekularmasse  $\bar{M}_n$  von 2000 bis 12000 und einen Mikrostrukturanteil von 45 bis 65 % 1,2-verknüpften Segmenten besitzt.

## Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft einen modifizierten Schwefel für vulkanisierbare Synthese- und Naturkautschukmischungen, welcher verbesserte Verarbeitungseigenschaften besitzt.

## Charakteristik des bekannten Standes der Technik

Bei der Einarbeitung von Schwefelpulver in vulkanisierbare Kautschukmischungen tritt, bedingt durch starke elektrostatische Aufladung und unbefriedigende Dispergierbarkeit des Schwefelpulvers im Kautschuk, eine erhebliche Entwicklung von Schwefelstaub auf. Verschärft wird dieses Problem noch durch eine auftretende Klumpenbildung, wodurch sich zur Gewährleistung einer befriedigenden Homogenität der Mischungen relativ lange Mischzeiten erforderlich machen. Bekannte Verfahren zur Verbesserung der Handhabbarkeit von Schwefel sowie zur Verbesserung der Dispergierbarkeit in vulkanisierbaren Kautschukmischungen beruhen beispielsweise auf einer Granulierung des Schwefelpulvers unter Einsatz von Naturlatex, Mineralöl und Tensiden (US-PS 3012985).

Nachteilig wirkt sich jedoch aus, daß hierbei auch nach erfolgter Vulkanisation die eingebrachten öligen Bindemittel in den Gummierzeugnissen in physikalisch gelöster Form vorliegen, das heißt, sie können durch Extraktion, Migration oder Diffusion in die Umwelt gelangen. Weiterhin muß das durch den Naturlatex in das Granulat eingebrachte Wasser durch ein energieintensives Trocknungsverfahren entfernt werden, und die Gefahr des Auftretens kleiner, aber sehr fester Klumpen während des Trocknungsvorganges durch Koagulation der Latexteilchen ist erheblich.

## Ziel der Erfindung

Ziel der Erfindung ist ein rieselfähiger modifizierter Schwefel, welcher sowohl den technologischen Forderungen nach unkomplizierter Applikation, vorteilhaft den sicherheitstechnischen Belangen als auch ökonomischen Kriterien genügt.

## Darlegung des Wesens der Erfindung

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, einen feinteiligen modifizierten Schwefel für vulkanisierbare Kautschukmischungen zu entwickeln, welcher vorteilhafte Eigenschaften insbesondere bezüglich Verarbeitungs- und anwendungstechnischer Eigenschaften, wie

- Dispergierbarkeit in vulkanisierbaren Kautschukmischungen
  - erheblich verringerter Staubeentwicklung
  - Minimierung extrahierbarer Anteile in Vulkanisaten
- aufweist.

Die Aufgabe wird erfindungsgemäß dadurch gelöst, daß der modifizierte Schwefel für vulkanisierbare Kautschukmischungen aus 95-99,5 % Schwefelpulver und 0,5-5 % niedermolekularem Polybutadien besteht (die %-Angaben beziehen sich auf die Masse), wobei das niedermolekulare Polybutadien eine mittlere Molekularmasse  $\bar{M}_n$  von 1500-20000 g/mol, vorzugsweise 2000-12000 g/mol sowie einen Mikrostrukturanteil von 30 bis 75 %, vorzugsweise 45 bis 65 % 1,2-verknüpften Segmenten besitzt.

Die Herstellung des modifizierten Schwefels erfolgt nach bekannten Verfahren durch intensives Mischen der Einsatzkomponenten Schwefelpulver und flüssiges Polybutadien in geeigneten Mischvorrichtungen wie beispielsweise Doppelmuldenknetzer oder Schnellmischer bei Raumtemperatur bis zu einer gleichmäßigen Verteilung aller Einsatzkomponenten in der Mischung.

Der erfindungsgemäße modifizierte Schwefel ist von feinteiliger rieselfähiger Konsistenz und weist auch bei längerer Lagerung eine gegenüber unbehandeltem Schwefel verringerte Neigung zur Klumpenbildung auf. Er ist gut in vulkanisierbaren Kautschukmischungen dispergierbar, woraus eine erheblich verringerte Staubeentwicklung beim Einarbeiten in vulkanisierbare Kautschukmischungen resultiert.

Ein außerordentlich breites Einsatzspektrum resultiert aus der Anwendung von flüssigen Polybutadienen als Bindemittel, da hierdurch das Einbringen artfremder Bindemittel in die vulkanisierbare Kautschukmischung vermieden und bei der Vulkanisationsreaktion der bei weitem größte Teil des flüssigen Polybutadiens in das entstehende Netzwerk chemisch eingebaut wird.

#### Ausführungsbeispiele

##### Beispiel 1

In einem 50-l-Doppelmuldenknetzer werden 38 kg Schwefelpulver nach TGL 4349 und 2 kg flüssiges Polybutadien mit  $\bar{M}_n \approx 12000$  g/mol und 65 % 1,2-verknüpften Segmenten 40 min bei Raumtemperatur intensiv durchmischt. Nach Absieben über ein 0,16-mm-Rüttelsieb werden 39,8 kg feinteiliger rieselfähiger modifizierter Schwefel erhalten.

##### Beispiel 2

In einem 150-l-Schnellmischer werden 97,5 kg Schwefelpulver nach TGL 4349 und 2,5 kg flüssiges Polybutadien mit  $\bar{M}_n = 7200$  g/mol und 60,5 % 1,2-verknüpften Segmenten 30 min bei Raumtemperatur intensiv durchmischt. Nach Absieben über ein 0,16-mm-Rüttelsieb werden 99,5 kg feinteiliger rieselfähiger modifizierter Schwefel erhalten.

##### Beispiel 3

In einer 2-l-Kugelmühle mit 30-mm-Porzellankugeln werden 995 g Schwefelpulver nach TGL 4349 und 5 g flüssiges Polybutadien mit  $\bar{M}_n = 2000$  g/mol und 45 % 1,2-verknüpften Segmenten 30 min bei Raumtemperatur intensiv durchmischt. Nach Absieben über ein 0,16-mm-Sieb werden 992 g feinteiliger rieselfähiger modifizierter Schwefel erhalten.

This Page Blank (usptc)

<p>91-170458/25 A60 E36 (A12) CHEM WERK BUNA VEB (SCHW-) 03.08.89-DD-331449 (24.01.91) C01b-17/10 C08k-03/06 C08k-09/08</p> <p>Low dust, flowable sulphur vulcanisation compsn. - confg. low mol.wt. non-migrating polybutadiene C91-077143</p> <p>Full Patentees: Chem Werk Buna Veb; Veb Schwefelveredlung</p>	<p>A(4-B2, 8-C4, 8-M) E(31-F4)</p> <p><b>EXAMPLE</b> 36.6 kg of finely divided, flowable, modified sulphur was obtd. by intensive mixing of 38kg TGL 4349 sulphur powder and 2 kg liq. polybutadiene (Mn = 12,000; and 1,2-content = 65%) for 40 mins. at room temp., followed by sieving through a 0.16mm vibrating screen.(3pp1958PADwgNo0/0).</p>
<p>A modified sulphur compsn. for use in vulcanisable rubber mixes comprises (A) 95 - 99.5% S powder; and (B) 0.5 - 5% of low molecular polybutadiene.</p> <p><b>USE/ADVANTAGE</b> The compsn. is used in natural or synthetic rubber mixes and shows good dispersability in the rubber, markedly reduced dust formation and minimal migration from the vulcanised rubber. It has good flow properties and is non-clumping.</p> <p><b>POLYBUTADIENE</b> The polybutadiene (B) pref. has Mn = 1500 - 20,000, esp. 2,000 - 12,000 and a 1,2-bonded segment content of 30-75, esp. 45-65%.</p>	<p>DD-286343-A</p>

BEST AVAILABLE COPY

3a

This Page Blank (usptc)